

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.02.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

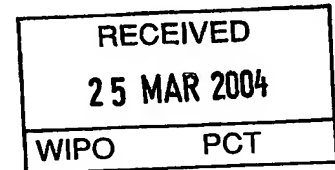
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-379816

[ST. 10/C]: [JP2002-379816]

出願人  
Applicant(s): 株式会社加平  
大日本インキ化学工業株式会社

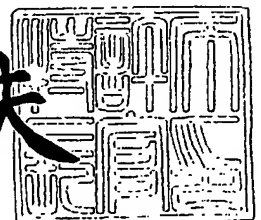


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3018894

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PX020508  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 18/10  
C08J 9/12  
C08J 9/30

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉南市北野1丁目5番17号

【氏名】 田所 茂

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉大津市菅原町10-38-301

【氏名】 金川 善典

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉大津市若宮町1-24-5

【氏名】 丹羽 俊夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府富田林市藤沢台2-2-379

【氏名】 玉木 淑文

## 【特許出願人】

【識別番号】 591152698

【氏名又は名称】 株式会社加平

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088764

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 , 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 0214178

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素を少なくとも2個有する化合物（B）及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶解後、攪拌混合して得られた組成物に高温スチーム噴霧による加湿処理を行うことにより水発泡してなることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項2】 ウレタンプレポリマー（A）が、イソシアネート基含有率が0.5～10.0重量%のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである請求項1記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項3】 ウレタンプレポリマー（A）のICI社製コーンプレート粘度計にて測定した125℃における溶解粘度が、100～100,000 mPa・sのイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである請求項1又は2記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項4】 ウレタンプレポリマー（A）が、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、又は加水分解性アルコキシシリル基及びイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーである請求項1～3の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項5】 ウレタン化触媒（C）の触媒定数の比である $KW_2/KW_1$  [但し、ここで、 $KW_2$ は水とトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数であり、 $KW_1$ はジエチレングリコールとトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数を表す]が、0.2以上である請求項1～4の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項6】 加湿処理工程において、環境温度40～120℃、環境湿度60%以上の高温スチーム噴霧による加湿処理を行う請求項1～5の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体。

【請求項7】 イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（

A) と、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン硬化触媒 (C) を加熱溶解後、気体を導入し又は気体を導入せずに高速攪拌混合して得られた組成物に、高温スチーム噴霧による加湿処理を行うことにより、水発泡してなることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 8】 ウレタンプレポリマー (A) が、請求項 2～4 の何れか一項記載のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである請求項 7 記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 9】 ウレタン化触媒 (C) の触媒定数の比である  $KW_2/KW_1$  [但し、ここで  $KW_2$  は水とトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数であり、 $KW_1$  はジエチレングリコールとトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数を表す]が、0.2 以上である請求項 7 又は 8 記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 10】 加湿処理工程において、環境温度 40～120℃、環境湿度 60% 以上の高温スチーム噴霧による加湿処理を行う請求項 7～9 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 11】 プレポリマー (A) を加熱溶解し、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン化触媒 (C) を加熱し、高速攪拌混合する請求項 7～10 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法。

【請求項 12】 イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー (A) と、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン硬化触媒 (C) を加熱溶解後、高速攪拌混合して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布して、離型性基材の裏面から高温スチーム噴霧による加湿処理を行い水発泡してなる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有することを特徴とするシート構造体。

【請求項 13】 ウレタンプレポリマー (A) と、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン硬化触媒 (C) を加熱溶解後、高速攪拌混合して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布した後、第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離し

て該組成物を高温スチーム噴霧による加湿処理を行い、第三の基材とラミネートして水発泡してなる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 14】 ウレタンプレポリマー (A) が、請求項 2～4 の何れか一項記載のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである請求項 12 又は 13 記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 15】 ウレタン化触媒 (C) の触媒定数の比である  $KW_2/KW_1$  [但し、ここで  $KW_2$  は水とトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数であり、 $KW_1$  はジエチレングリコールとトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数を表す] が、0.2 以上である請求項 12～14 の何れか一項記載の無溶型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 16】 加湿処理工程において、環境温度 40～120℃、環境湿度 60% 以上の高温スチーム噴霧による加湿処理を行う請求項 12～15 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 17】 更に、第一の離型性基材と第二の離型性基材の請求項 12～15 記載の組成物に対する 180 度剥離強さの差が 1.0 N/25 mm 以上である請求項 12～16 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 18】 ウレタンプレポリマー (A) を加熱溶融し、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B)、及び／又はウレタン化触媒 (C) を加熱し、混合する請求項 12～17 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体。

【請求項 19】 イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー (A) と、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン硬化触媒 (C) を加熱溶融後、高速攪拌混合して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布して、離型性基材の裏面から高温スチーム噴霧による加湿処理して水発泡してなる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 20】 ウレタンプレポリマー (A) と、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) 及び／又はウレタン硬化触媒 (C) を加熱溶解後、高速攪拌混合して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布した後、第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離して該組成物を高温スチーム噴霧による加湿処理して、第三の基材とラミネートして水発泡してなる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 21】 ウレタンプレポリマー (A) が請求項 2～4 の何れか一項記載のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 22】 ウレタン化触媒 (C) の触媒定数の比である  $KW_2 / KW_1$  [但し、ここで  $KW_2$  は水とトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数であり、 $KW_1$  はジエチレングリコールとトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数を表す] が、0.2 以上であることを特徴とする請求項 19～21 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 23】 加湿処理工程において、環境温度 40～120℃、環境湿度 60% 以上の高温スチーム噴霧による加湿処理を行う請求項 19～22 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 24】 第一の離型性基材と第二の離型性基材の請求項 19～22 記載の該組成物に対する 180 度剥離強さの差が 1.0 N/25 mm 以上であることを特徴とする請求項 19～23 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

【請求項 25】 ウレタンプレポリマー (A) を加熱溶解し、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B)、及び／又はウレタン化触媒 (C) を加熱し、混合する請求項 19～24 の何れか一項記載の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらの製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来から、ポリウレタン樹脂は人工皮革及び合成皮革の用途に幅広く用いられてきた。人工皮革或いは合成皮革とは、広義にはポリウレタン樹脂組成物と、不織布や織布、編布等とを組み合わせたシート状物を指称するものであるが、一般的には、次のように分類されている。

即ち、「人工皮革」とは、ポリウレタン樹脂組成物を、不織布に充填又は積層せしめた形のシート状物を云い、その製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物のジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）溶液を不織布に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いはDMF－水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を凝固せしめて多孔質を形成させた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法、所謂、湿式加工法によって得られる。

更に、必要に応じて、かくして得られるシート状物の表面を、ラミネート或いはコーティングによる造面を施すということによって、スムーズ調のものと為したり、此のシート状物の表面をバフイングするということにより、ヌバック調ないしはスエード調のものと為すという方法も採用されている。

**【0003】**

他方の「合成皮革」は、一般に、湿式合成皮革と乾式合成皮革とに大別され、織布や編布等に、ポリウレタン樹脂組成物を積層せしめた形のシート状物を指称する。湿式合成皮革の製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物のDMF溶液を、織布ないしは編布等に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いはDMF－水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を凝固せしめて多孔質を形成させた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという



方法、所謂、湿式加工法によって得られる。

更に、必要に応じて、同様にして、かくして得られるシート状物の表面を、ラミネート或いはコーティングによる造面を施すということによって、スムーズ調のものと為したり、此のシート状物の表面をバフイングするということによって、ヌバック調ないしはスエード調のものと為すという方法も採用されている。

#### 【0004】

これらの加工方法には溶剤型ウレタン樹脂を使用しているため、加工工程途中において、溶剤の乾燥や溶剤の抽出が不可欠であるため、人体への悪影響や環境汚染の問題、溶剤を蒸発させるためのエネルギーコストの問題等があり、溶剤型から無溶剤型樹脂への移行、あるいは、無溶剤型の加工方法への移行の要求が最近高まりつつある。

#### 【0005】

無溶剤化の方法として、従来から水系化が検討されているが、耐水性や耐久性が劣るためにその実用化は制限されている。また、無溶剤の液状架橋樹脂は、凝集力の発現が架橋に依存するため、塗布や貼り合せ等の加工時の凝集力発現調整が難しく、例えば、生産性を上げるために加熱により架橋反応を促進して凝集力の発現を速めると塗布や貼り合わせ等の加工できる時間の幅が狭くなり過ぎて生産に支障をきたし、逆に加工できる時間の幅を広げるために低温にすると架橋反応が遅くなり凝集力の発現が遅れて生産性が低下する恐れがある。この点より、合皮加工への応用を困難にしている。

#### 【0006】

更に、常温で固形の反応性樹脂を加熱溶融させて、接着剤やコーティング材に用いる「無溶剤型湿気硬化性（反応性）ホットメルト」がよく知られている。従来、反応性ホットメルトを発泡させる例としては、溶融状態の反応性ホットメルトに加圧下で不活性ガスを導入する方法（特開平3-6281号公報）が開示されているが、該組成物を加圧して周囲圧力にまで開放しないと発泡しないという欠点を有している。

#### 【0007】

また、ポリウレタン発泡体シートの製造方法として、イソシアネート基末端ブ

レポリマー（末端NCOプレポリマーと略称する）と2-ピロリドンを混合して、該混合物をシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させた特許第3094126号が開示されている。しかし、得られた発泡体は、溶剤である2-ピロリドンを使用しないと発泡しないため、無溶剤ではないという欠点がある。

#### 【0008】

更に、常温では半固体又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとイソシアネートと反応しうる化合物及び／又はウレタン硬化触媒を加熱溶融後、攪拌混合して機械発泡してなるポリウレタン多孔質体を製造する方法が開示されている。この方法の場合、溶剤系ポリウレタンを用いた従来の湿式製造方法の1m<sup>2</sup>を生産するのに要する総エネルギーが約4000kcalに比べて、約140kcalと省エネルギーであり環境問題に配慮した製造方法であるが、厚みが薄い場合に発泡度が非常に小さいという欠点がある（特開2002-249534号公報）。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特開平3-6281号公報（第2頁、第16～41行）

##### 【特許文献2】

特許第3094126号（第3頁、「0019」～「0020」）

##### 【特許文献3】

特開2002-249534号公報（第3頁、「0009」～「0037」）

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体に用いた場合に、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性、耐久性（特に、耐加水分解性／耐熱性）に加え、厚さが薄い場合でも均一なセル形状が得られる発泡性を併せ持つ高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらを得るための製造方法を提供するこ

とである。

### 【0011】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を反応させたイソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、少なくとも活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶解した状態で、気体を導入し又は気体を導入せずに高速攪拌混合して得られた組成物に高温スチーム噴霧による加湿処理をして水発泡させた後、硬化して得られることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体及びそれを有するシート構造体に用いた場合に、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性、耐久性（特に、耐加水分解性／耐熱性）に加えて、厚みに影響を受けない均一なセル形状が得られる発泡性を併せ持つ高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらを得るための製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

### 【0012】

即ち、本発明は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を反応させたイソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素を少なくとも2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶解した状態で、気体を導入し又は気体を導入せずに高速攪拌混合して得られた該組成物に高温スチーム噴霧による加湿処理をして水発泡させた後、硬化して得られることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらの製造方法を提供するものである。

### 【0013】

更に、本発明は、前記組成物を第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布して、離型性基材の裏面からの高温スチーム噴霧による加湿処理をして水発泡した後、硬化して得られることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを有するシート構造体、及びそれらの製造方法を提供するものである。

## 【0014】

更に、本発明は、前記組成物を、該組成物に対する180度剥離強さの差が10N/25mm以上である第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布した後、第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離して、該組成物を高温スチーム噴霧による加湿処理をして、第三の基材とラミネートして水発泡した後、硬化して得られることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体、及びその製造方法を提供するものである。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

## 【0016】

先ず、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を反応させたイソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）〔以下、プレポリマー（A）という〕と、活性水素を少なくとも2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶融した状態で気体を導入し又は気体を導入せずに高速攪拌混合して得られた組成物に高温スチーム噴霧による加湿処理をして水発泡させた後、硬化して得られることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体について説明する。

## 【0017】

本発明で使用するプレポリマー（A）とは、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応により得られるイソシアネート基を残存させたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-1）、若しくはポリオール成分とポリイソシアネート成分とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させて得られる加水分解性アルコキシシリル基及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-2）からなる。

## 【0018】

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-1）は、ポリオール成分と

ポリイソシアネート成分をイソシアネートのNCO基とポリオールの水酸基の当量比が1を越えて、即ち、NCO基を過剰で反応させることにより得られる。NCO基/OH基当量比は、通常、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲である。

#### 【0019】

また、プレポリマー (A) のイソシアネート基含有量は、好ましくは0.5～10.0重量%であり、より好ましくは1.0～6.0重量%である。

イソシアネート基含有率が0.5重量%未満では、熔融粘度が高くなり作業性が悪く、架橋密度も低いため耐熱性が不十分である。また、イソシアネート基含有量が10.0重量%より多い場合は、発泡度が大きくなり、発泡セルも不均一であり、厚み制御も困難である。そのため、イソシアネート含有量がかかる範囲であるならば、優れた加工適性と発泡性及び泡もち性、適度な架橋密度を得ることができる。

#### 【0020】

また、本発明で使用するプレポリマー (A) のICI社製コーンプレート粘度計で測定した125℃における熔融粘度は、好ましくは100～100,000 mPa・sであり、より好ましくは1000～50000 mPa・sである。125℃における熔融粘度がかかる範囲であれば、優れた加工適性と発泡性及び泡もち性、適度な架橋密度が得られることができる。

#### 【0021】

また、アルコキシシリル基及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (a-2) は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させて得られる。通常は前述のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーに、イソシアネート基と反応し得る官能基の1個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって、分子末端に加水分解性シリル基を導入せしめるという方法が用いられる。これ以外に、イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂とイソシアネート基と反応し得る官能基の2個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによ

て分子中に加水分解性シリル基を持つアルコキシシリル基及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが得られる。

#### 【0022】

本発明で使用する無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の架橋反応は、それぞれのプレポリマー中のイソシアネート基や加水分解性シリル基が湿気と反応することにより起こる。

#### 【0023】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体は、架橋反応性（即ち、湿気硬化性）とホットメルト性（即ち、常温では固形でありながら熱を加えると溶融して塗布可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る状態となる性質を云う）を併せ持つ発泡樹脂をいう。

#### 【0024】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法としては、例えば、プレポリマー（A）を60～250℃の範囲で加熱して液状又は溶融状態とし、活性水素を少なくとも2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を常温～250℃の液状で、加熱溶融した状態でプレポリマー（A）と高速攪拌混合して、ホットメルト性と湿気硬化性を利用して、該組成物を離型性基材間に形成して、常温又は加温状態で高温スチーム噴霧による加湿処理による水発泡を行う方法が適している。また、発泡体のセルの形状を独泡状態から連通化状態まで制御するために、不活性気体、整泡剤等を混合攪拌させることも可能である。また、高温スチーム噴霧による加湿処理の条件（環境温度／環境湿度／加湿時間等）を変えることによってもセルの形状は制御可能である。

#### 【0025】

本発明で使用するプレポリマー（A）は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られる。本発明で使用する可能なポリオール成分としては、例えば、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、又はこれらの混合物若しくは共重合物等が挙げられる。更に、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール、多価アルコール等、又はこれらの混合物若しくは共重

化合物が挙げられる。

#### 【0026】

本発明で使用するポリエステル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのEOまたはPO付加物などの1種または2種類以上のジオールと、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の1種または2種以上との縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とする $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの開環重合物も使用出来る。尚、本発明において、EOとはエチレンオキシド、POとはプロピレンオキシドを意味する。

#### 【0027】

また、本発明で使用するポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドの単独あるいは2種以上の開環重合物等が挙げられる。又、これらポリエーテル系ジオールへの $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの開環付加重合

物等が使用出来る。

#### 【0028】

更に、公知の多価アルコールも使用可能であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、ジメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等が挙げられる。

#### 【0029】

本発明で使用するポリイソシアネート成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、溶融して使用するホットメルト樹脂に用いられることを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を用いることが好ましい。

#### 【0030】

本発明で使用するプレポリマー (A) の常温での性状の調整方法としては、特に制限はなく、例えば、①分子量による調整方法 (ポリオール成分とポリイソシアネート成分とのモル比、高分子量ポリオールの使用、高分子ポリマーの使用等)、②ポリエステルポリオールのエチレン鎖の結晶による調整方法、③ポリオール成分やポリイソシアネート成分の芳香族構造による調整方法、④ウレタン結合による調整方法等がある。

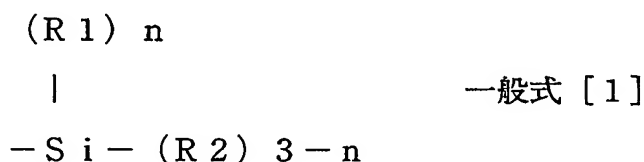
#### 【0031】

本発明で使用するイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1



個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物とは、イソシアネート基と反応する活性水素原子を有する官能基を1分子あたり1個以上有し、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物であれば、特に制限されるものではない。活性水素原子を有する官能基としては、例えば、アミノ基及び水酸基、SH基等が挙げられる。それらの中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。一方、加水分解性シリル基とは、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの如き、加水分解され易いシリル基が挙げられるが、より具体的には下記一般式〔1〕で示されるものが挙げられる。

【0032】



【0033】

(但し、一般式〔1〕中の $R_1$ は水素原子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基より選ばれる一価の有機基を、 $R_2$ はハロゲン原子又はアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、 $n$ は0又は1若しくは2なる整数を表す。)

【0034】

上記加水分解性シリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基、が架橋が進行し易い点から好ましい。

【0035】

更に、本発明においては、イソシアネート基と反応する活性水素原子と加水分解性シリル基を併せ持つ化合物も用いることが出来る。以下、本化合物をイソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物と称する。

【0036】

本発明で使用するイソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物の中

でも、イソシアネート基と反応し得る官能基の2個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ -(N,N-ジ-2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0037】

また、上記イソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物の中で、イソシアネート基と反応し得る官能基の1個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ -(N-フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0038】

本発明で使用するプレポリマー(A)を調製するには、公知慣用の種々の方法を用いることができ、特に限定はしない。

#### 【0039】

一般的には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a-1)の場合は、原料イソシアネート成分に水分を除去したポリオール成分を滴下して加熱してポリオール成分の水酸基が無くなるまで反応して得られる。また、アルコキシシリル基及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a-2)の場合は、上記のようにして得られたイソシアネート基末端プレポリマーにNCO基と反応する基を有するアルコキシシリル基含有化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反

応して得られる。この反応は無溶剤で行われるが場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも得られる。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。この場合、反応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

#### 【0040】

本発明において、上記ウレタンプレポリマー (A) に対して、得られる発泡体の初期凝集力、機械的強度、各種耐久性を付与するための必須成分であり、ウレタンプレポリマー (A) のイソシアネート基に対して当量以下の範囲内で、且つ高温スチーム噴霧による加湿処理で発泡し、湿気硬化性を損なわない範囲内で、活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) を鎖伸長剤として使用することが必要である。

#### 【0041】

本発明に使用する活性水素を少なくとも 2 個有する化合物 (B) としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のポリオール、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドの単独あるいは 2 種以上の開環重合物が挙げられる。又、3 官能及び 4 官能ポリオール等の多官能ポリオールも挙げられる。又、これらポリエーテル系ポリオールへの  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの開環付加重合物等が使用出来る。又、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノルボルネンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4, 4'

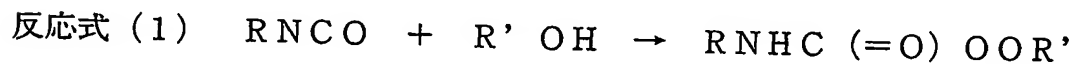
ージアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロシジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタンジアミン、メチレンビスジクロロアニリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、ジ(2, 6-ジメチルモルフォリノエチル) エーテルなどのポリアミンを単独又は2種以上で利用できる。しかし、加工時のイソシアネート基との反応が緩やかであり架橋速度を制御し易い点から加工適性を考慮した場合にポリオールが好ましい。加工性を損なわない範囲であればウレタン樹脂の原料として使用されているポリアミンやポリアミン化合物の単独使用や上記ポリオールとの併用は特に制限されるものでない。また、水、ポリウレタン、ポリアクリルなどの各種エマルジョン、各種ラテックスを用いることも出来る。

#### 【0042】

また、本発明で使用するウレタン化触媒(C)は、水とトリレンジイソシアネート(TDI)の反応に対する重量当たりの触媒定数( $KW_2$ )と、ジエチレングリコール(DEG)とトリレンジイソシアネート(TDI)の反応に対する重量当たりの触媒定数( $KW_1$ )で表した場合に、触媒定数の比である $KW_2/KW_1$ が0.2以上であるものが好ましい。

#### 【0043】

かかるウレタン化触媒(C)の触媒定数 $KW_1$ 及び $KW_2$ は、下記のポリウレタンの生成反応式(1)及び(2)の反応速度の測定により得られる定数である。



尚、反応速度の測定方法は、A. Farkasの方法(参考文献: J. Am. Chem. Soc. 82, 642 (1960))を用い、30℃でのベンゼン溶液中で、水とTDIの反応速度定数( $K_2$ )と、TDIとDEGの反応速度定数( $K_1$ )を測定して、便宜上、重量あたりの触媒定数をそれぞれ $KW_2$ 及び $KW_1$ として表わした。

#### 【0044】

かかるウレタン化触媒 (C) としては、例えば、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、N-メチルジシクロヘキシルアミン (MDCHA)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン (TMPDA)、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン (TMHMDA)、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルエチレンプロピレントリアミン (PMEPTA)、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントetraアミン (PMDPTA)、N, N, N', N'', N''', N'''-ヘキサメチルジプロピレンエチレントetraアミン (HMAPEDA)、N, N'-ジメチルピペラジン (DMP)、N, N, N'-トリメチル-N-アミノエチルピペラジン (TMNAEP)、N-メチルモルフォリン (NMMO)、N-ヒドロキシエチルモルフォリン (HEMO)、N, N, N', N'-テトラメチルジプロピレンエチレングリコールジアミン (TMEGDA)、N, N, N', N'', N''', N'''-ヘキサメチルテトラエチレントetraアミン (HMTETA)、N, N-ジメチルアミノエチルエタノールエーテル (DMAEE)、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン (TMAEEA)、N, N, N', N'-ビスジメチルアミノエチルエーテル (BDMEE)、トリエチルアミン (TEA)、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) などのアミン系触媒が挙げられる。KW2/KW1の値が0.2以上のウレタン化触媒 (C) を使用するなら、加湿処理による水分との反応による発泡性に優れており好ましい。場合によっては、上記のウレタン化触媒 (C) を必須成分とするなら、上記以外のスタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU)、DBU-p-トルエンスルホン酸塩、DBU-ギ酸、DBU-オクチル酸塩等のウレタン化触媒を1種又は2種以上を併用してもよい。

#### 【0045】

かかるウレタン化触媒 (C) の使用量は、プレポリマー (A) 100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。ウレタン化触媒 (C) の使用量が、かかる範囲であれば、加湿時

の水分との反応による発泡性に優れ、ゲル化も起こさず作業性も良好であり好ましい。

#### 【0046】

本発明において、必要に応じて本来の湿気硬化性を損なわない範囲で使用時に整泡剤を使用することも出来る。具体的には、有機珪素界面活性剤などに使用されているポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を10重量%以上含むものが挙げられる。整泡剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製の商品名SF2969、PRX607、SF2964、SRX274C、SF2961、SF2962、SF2965、SF2908、BY10-123、SF2904、SRX294A、BY10-540、SF2935F、SF2945F、SF2944F、SF2936F、SH193、SH192H、SH192、SF2909、SH194、SH190、SRX280A、SRX298等、及び日本ユニカー株式会社製の商品名L580、SZ1127、SZ1111、SZ1136、SZ1919、SZ1105、SZ1142、SZ1162、L3601、L5309、L-5366、SZ1306、SZ1311、SZ1313、SZ1342、L5340、L5420、SZ1605、SZ1627、SZ1642、SZ1649、SZ1671、SZ1675、SZ1923等がある。

#### 【0047】

また、整泡剤に、必要に応じてフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DOP)／アジピン酸ジイソノニル(DINA)／アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)(DOA)等の可塑剤、EO／PO共重合体等のポリエーテル系界面活性剤などを添加してもよい。

#### 【0048】

かかる整泡剤の使用量は、プレポリマー(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部であり、より好ましくは0.5~10重量部である。整泡剤の使用量がかかる範囲であれば、整泡力に優れ、熟成後の発泡体の物理的機械強度にも優れる。

#### 【0049】

尚、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体は、プレポリマー（A）、活性水素を少なくとも2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）の混合時に必要に応じて、不活性気体、シランカップリング剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、熱安定剤、耐光安定剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、不活性気体、有機及び無機水溶性化合物等が単独若しくは複数添加されてもよい。

#### 【0050】

本発明で使用可能な不活性気体としては、例えば、窒素、希ガス、一酸化炭素、二酸化炭素等の炭酸ガス、又はハロゲン化炭化水素、又は超臨界状態の上記不活性気体等が挙げられる。

#### 【0051】

また、アルコキシシリル基及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-2）の場合も、必要に応じて架橋触媒として、例えば、リンゴ酸、クエン酸等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物類、テトライソプロピルチタネート、ジー n-ブチル錫ジラウレート、ジー n-ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジー n-ブチル錫マレエートの如き、各種の含金属化合物類の他、一般的にアルコキシシラン架橋触媒として用いられるものであれば特に制限されるものではない。

#### 【0052】

本発明で用いられるシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたは $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等である。

## 【0053】

本発明で用いられる充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、無機・有機バルーン、リチアトルマリン、活性炭等が挙げられる。

## 【0054】

更に、チキソ付与剤として知られている表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ペントナイト、セピオライト等も使用出来る。特に、発泡後の泡の安定化の点よりチキソ付与剤の添加は好ましい。

## 【0055】

次に、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体に使用する高温スチーム噴霧による水分は、プレポリマー（A）、活性水素を少なくとも2個有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶融した状態で高速攪拌混合して得られた組成物を水発泡させるための必須成分である。

## 【0056】

かかる水分を与える高温スチーム噴霧による加湿処理の条件としては、雰囲気温度は40～120℃で、好ましくは60～80℃、雰囲気湿度は60%以上で、加湿時間はライン速度に依存するが0.5秒～10分が好ましく、イソシアネート基が残存して硬化性を損なわない範囲であれば、特に制限されるものではない。また、加湿処理の方法としては、上記条件を一定に保つことが出来る加湿室、スチーム噴霧装置等を用いる方法があり、厚み精度をより向上するためには、加湿処理後にクリアランスを一定に保つことが出来る圧縮ベルトプレス、ニップロール、平面プレス等を併用することが好ましい。

## 【0057】

本発明で得られる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造方法としては、前記プレポリマー（A）を60～250℃に加熱溶融し、活性水素を少なくとも2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を20～250℃に加熱した状態で、不活性気体を導入し又は不活性気体を導入せずに、高速ミキシングヘッドを用いて高速攪拌混合して得られた組成物を、ロールコーター



、スプレーコーター、T-ダイコーター、ナイフコーターを用いて、設定温度が10～120℃の離型性基材間に均一に塗布した後、高温スチーム噴霧による加湿処理をして水発泡した後、硬化架橋させて加工出来る方法であれば特に制限はない。

#### 【0058】

更に、該組成物を攪拌混合する設備は、不活性気体を所定量混合しながら均一混合可能な設備であれば特に制限はないが、不活性気体の攪拌時の混合で冷却増粘して均一な発泡が行われない場合や基材やフィルムに発泡体として加工した場合に流動せずに塗布不良や接着不良が起こることを避けるために該組成物を加熱保温出来る構造が望ましい。ミキシングヘッドの設定温度としては、プレポリマー（A）の熔融温度～熔融温度+30℃以内の範囲に保つことが好ましい。この範囲であれば、混合攪拌が有利であり、作業性に優れ、強制的に加湿処理をして水発泡した場合に、均一なセル形状が得られる。

#### 【0059】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体は、前記無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体と同様な方法により得られる。

#### 【0060】

即ち、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法としては、プレポリマー（A）と活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱熔融後、不活性気体を導入し又は不活性気体を導入せずに攪拌混合して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布して、高温スチーム噴霧により加湿処理をして水発泡した後、硬化させることにより得られる。

#### 【0061】

また、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法としては、プレポリマー（A）と活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱熔融後、不活性気体を導入し又は不活性気体を導入せずに混合攪拌して得られた組成物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材に挟み、シート状に連続的に塗布した後、第一又は第二の離型性

基材の何れか一方を剥離して、該組成物を高温スチーム噴霧により加湿処理をして第三の基材をラミネートするか、第三の基材をラミネートした後に高温スチーム噴霧により加湿処理をして水発泡した後、硬化させることにより得られる。

#### 【0062】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体に用いる第一及び第二の離型性基材としては、離型性を有する基材、離型処理を施した基材、又はこれらの離型性基材上に少なくとも一層以上の樹脂がフィルムコーティングされた基材なら何ら制限されるものではない。例えば、離型処理紙、離型処理布、撥水处理布、ポリエチレン及びポリプロピレン等のオレフィンシート及びフィルム、テフロンフィルム、離型紙付き樹脂フィルム等が挙げられる。本発明で用いられる離型紙付き樹脂フィルムとしては、例えば、従来人工皮革用又は合成皮革用に用いられる表皮層用のポリウレタン樹脂がコーティングされた離型紙付き樹脂フィルムであれば特に限定されるものでなく、通常は溶剤系及び水系、ホットメルト系のポリウレタン樹脂などを離型紙上に塗布及び乾燥して得ることが出来る。

#### 【0063】

本発明のシート構造体を製造する際に用いる第一と第二の離型性基材の前記プレポリマー (A) と活性水素を2個以上有する化合物 (B)、及び／又はウレタン化触媒 (C) を加熱溶解後、不活性気体を導入し又は不活性気体を導入せずに混合攪拌して得られた組成物に対する180度剥離強度の差が1.0N/25mm以上であることが好ましい。かかる範囲であれば、第三の基材とラミネートする前に、第一と第二の離型性基材を剥離する際に、該組成物が凝集破壊することなく、どちらか一方の基材に分離可能となる。

#### 【0064】

また、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体を構成する第三の基材としては、例えば、不織布や織布、編布等の一般的に人工皮革や合成皮革に用いられている基布や天然皮革、各種プラスチックシート及びフィルム、離型紙付きシート及びフィルム、粘着剤付き離型紙又はシート及びフィルム、離型紙、紙等であれば何ら限定されるものではない。また、溶剤系及び

水系、ホットメルト系のポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ゴム系（SBR、NBR）ラテックス等を少なくとも1種類以上を含浸した前記基布が使用できる。

#### 【0065】

更に、本発明で得られる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を有するシート構造体の製造方法は、前記方法で得られた発泡体及びシート構造体を調整後、基材及び／又はフィルムと溶剤系、水系、ホットメルト系接着剤を用いて他の基材と接着加工してもよい。

#### 【0066】

かかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体における泡（本発明では、セルとも云う）は、通常ほとんどのものが独泡（独立した泡）の状態であるが、一部に連通化した泡（セル）が混在しても良い。その大きさは、適宜制御可能であるが、直径5.0～200 $\mu$ m程度が好ましい。また、発泡体の厚みは、特に制限されるものの、特に合成皮革や人工皮革に使用される場合には、0.05～1.0mm程度が好適である。

#### 【0067】

本発明の発泡体の発泡度は、その用途に応じて適宜調整することが出来、風合い或いは強度を損なわない範囲であれば、特に制限はない。例えば、人工皮革用途又は合成皮革用途であれば、発泡度は1.5～3.0倍の範囲が好ましい。尚、ここで云う「発泡度」とは、発泡前の樹脂の体積（ $V_1$ ）と発泡後の樹脂の体積（ $V_2$ ）の比、即ち $V_2/V_1$ のことを云う。

#### 【0068】

本発明で得られる発泡体又はシート構造体への公知慣用のラミネート又はコーティング等による表面加工、或いはバフイング加工等の諸々の加工方法については何ら限定されるものではない。

#### 【0069】

以上のように、本発明により、特に接着性、耐久性（特に、耐加水分解性／耐熱性）及び均一なセル形状が得られる発泡性などに優れる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらの製造方法を提供することが出来る。

## 【0070】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体は、例えば、靴、家具、衣料、車両、鞆、ケースなどに用いる合成皮革や人工皮革に使用されるだけでなく、その他にも例えば、接着剤、粘着剤の支持体；フィルム、シート、断熱材、保温材、吸音材、クッション材、すべり止め、研磨パット、医療部材、スピーカーエッジ材、壁装材、化粧用パフ、腰痛体；電子、電器、建材、土木、衣料、医療、食品、化学品分野の衝撃吸収材、緩衝材、芯材、支持体などに使用される。

## 【0071】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び％は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

## 【0072】

## [溶融粘度の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各プレポリマーの溶融粘度をコーンプレート粘度計（ICI社製）を用いて、測定温度125℃にて測定した。

## 【0073】

## [発泡度の測定方法]

120℃にて溶融したプレポリマー（A）に、活性水素少なくとも2個以上有する化合物（B）及び／又はウレタン化触媒（C）を混合攪拌して、加湿処理する前の樹脂組成物の体積（ $V_1$ ）と、加湿処理して水発泡した後の樹脂の体積（ $V_2$ ）の比、即ち $V_2/V_1$ を測定し、発泡度とした。

## 【0074】

## [発泡シートの引張特性の測定]

得られた発泡フィルムを、JIS K6311に準拠してテンシロン（H・S＝300mm/分）にて引張特性を測定した。

## 【0075】

## [発泡シートの耐熱性の測定方法]

得られた発泡フィルムを耐熱試験（120℃、12週間保持）に供した後、上記と同様にして引張強度を測定した。

## 【0076】

## [発泡シート耐加水分解性の測定方法]

得られた発泡フィルムを耐加水分解試験（ジャングル試験条件：70℃、相対湿度95%、12週間保持）に供した後、上記と同様に引張強度を測定した。

## 【0077】

## [180度剥離強さの測定方法]

120℃にて溶融したプレポリマー（A）に、活性水素少なくとも2個以上有する化合物（B）及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶融後、混合攪拌して得られた該組成物を、30℃、300μm厚みのクリアランスに保たれたクリアランスコーターにより、供試する離型性基材と無処理PETフィルム間に挟み、シート状に塗布して2分後のPETに対する離型性基材の剥離強さを25mm幅にカットして、JIS K6311に準拠してテンシロン（H・S=200mm/分）にて180度剥離強さを測定した。

## 【0078】

## [発泡シートの層間剥離強度の測定方法]

得られた発泡シートの両面に25mm幅のホットメルト布テープを120℃にて熱融着して、JIS K6311に準拠してテンシロン（H・S=200mm/分）にて層間剥離強度を測定した。

## 【0079】

## 《実施例1》発泡シート1の製造方法

1リットル4ツ口フラスコに数平均分子量が1400なるポリテトラメチレングリコール（以下、PTMGと略称）の70部と、アジピン酸（表中ではAAと略称）とヘキサンジオール（表中ではHGと略称）との数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの30部を120℃に減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を25部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定

となるまで3時間反応してプレポリマー1を得た。コーンプレート粘度計での125℃の粘度は8000 mPa・sであり、NCO含有量は2.1重量%であった。プレポリマー1を120℃に加熱して熔融して120℃で加温しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、エチレングリコール(EG)、及びPOLYCATE-8(エアプロダクツジャパン社製; DMCHA)、製泡剤SF2962(東レダウコーニングシリコン(株)社製)を混合攪拌して、直ちに、180度剥離強度の差が2.0 N/25 mmである離型紙間に挟み、厚み50  $\mu$ mで塗布した後、80℃×90% RH、1分間のスチーム噴霧による加湿処理を行い、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発泡シート1を得た。本発明の発泡シート1の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート1は発泡度が2.0であり発泡性、及び耐熱性、耐加水分解性に優れていた。

#### 【0080】

##### 《実施例2》発泡シート2の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を120℃に加熱して熔融して120℃で加温しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、ミキシングして、直ちに、180度剥離強度の差が2.0 N/25 mmである離型紙間に挟み、厚み300  $\mu$ mで塗布した後、80℃×90% RH、1分間のスチーム噴霧による加湿処理を行い、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発泡シート2を得た。本発明の発泡シート2の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート2は、発泡度2.2倍であり発泡性、及び耐熱性、耐加水分解性に優れていた。

#### 【0081】

##### 《実施例3》発泡シート3の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を120℃に加熱して熔融して120℃で加温しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、ミキシングして、直ちに、180度剥離強度の差が2.0 N/25 mmである離型紙間に挟み、厚み800  $\mu$ mで塗布した後、80℃×90% RH、1分間のスチーム噴霧による加湿処理を行い、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発

泡シート3を得た。本発明の発泡シート3の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート3は、発泡度2.0であり発泡性、及び耐熱性、耐加水分解性に優れていた。

#### 【0082】

##### 《実施例4》発泡シート4の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を、120℃に加熱溶解した後、120℃に加熱した数平均分子量が1000のプロピレングリコール (PPG1000) とジブチルジ錫ジラウレート (DBSNDL) を、プレポリマー1/PPG-1000/DBSNDL=100/3.0/0.1重量比で混合しながら窒素ガスを吹き込み、プレポリマー2を得て、表1の発泡層の配合に従い、ミキシングして、約2.0倍に発泡したことを体積から確認した。発泡プレポリマー3を得て、直ちに、180度剥離強度の差が2.0N/25mmである離型紙間に挟み、厚み300μmで塗布した後、80℃×90%RH、1分間のスチーム噴霧による加湿処理を行い、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発泡シート4を得た。本発明の発泡シート4の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート4は、発泡度が2.0と発泡性、及び耐熱性、耐加水分解性に優れていた。

#### 【0083】

##### 《比較例1》発泡シート5の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を120℃に加熱して溶解して120℃で加温しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、ミキシングして、直ちに、180度剥離強度の差が2.0N/25mmである離型紙間に挟み、厚み300μmで塗布した後、スチーム噴霧による加湿処理を行わず、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発泡シート5を得た。本発明の発泡シート5の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート5は、発泡度が1.0倍で発泡性に劣るものであった。

#### 【0084】

##### 《比較例2》発泡シート6の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を120℃に加熱して溶解して120℃で加

温しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、ミキシングして、直ちに、180度剥離強度の差が0.8N/25mmである離型紙間に挟み、厚み300 $\mu$ mで塗布した後、片面の離型紙を剥がして、第三の基材をラミネートしたスチーム噴霧による加湿処理を用いて発泡シート6を製造しようとしたが、加湿処理前の該組成物の凝集剥離が発生して剥離不可能であり、良好な結果が得られなかった。

#### 【0085】

##### 《比較例3》発泡シート7の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を120℃に加熱して溶融して120℃で加湿しながら窒素ガスを吹き込み、表1の発泡層の配合に従い、EG、POLYCAT-8及び整泡剤を添加せずにミキシングして、直ちに、180度剥離強度の差が2.0N/25mmである離型紙間に挟み、厚み300 $\mu$ mで塗布した後、80℃×90%RH、1分間のスチーム噴霧による加湿処理を行い、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、発泡シート7を得た。本発明の発泡シート7の特性評価結果を表1に示したが、本発明の発泡シート7は、発泡セルが潰れており発泡度が1.0倍で発泡性に劣るものであった。

#### 【0086】



【表1】

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
プレポリマー(A)組成比(重量部) PTMG1300 PPG1000 HG/AA(ポリスチレンポリオール2000) 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート ジブチル錫ジラリレート(DBSNDL) プレポリマー1	70	70	70	3.0
プレポリマー(A)の性状評価結果 ・溶融粘度 (mPa・s/125℃) ・NCO含有量(重量%)	8000 2.1	8000 2.1	8000 2.1	10000 1.5
発泡体の配合組成 (プレポリマー(A)100重量部に対する重量部) (B)イソシアナート(EG) (C)POLYCAT-8 (D)製泡剤(SF2962)	加湿有り  0.50 0.10 0.10	加湿有り  0.50 0.10 0.10	加湿有り  0.50 0.10 0.10	加湿有り  0.50 0.10 0.10
発泡シートの特性評価結果 ①塗布厚み(μm) ②発泡性;発泡度(V2/V1)	50 2.0	300 2.0	800 2.2	300 2.0
③引張特性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度(%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	10.0 700 3.5 5.5	80.0 720 15.0 20.0	120 750 20.0 25.0	150 650 15.0 25.0
④耐熱性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度(%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	9.8 710 3.4 5.4	78.0 720 14.5 18.5	120 760 20.0 25.0	150 650 15.0 25.0
⑤耐加水分解性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度(%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	10.0 710 3.5 5.5	78.0 720 14.5 18.5	118 770 19.0 24.0	150 660 14.5 24.5
⑥180度剥離強度の差(N/25mm)	2.0	2.0	2.0	2.0
⑦層間剥離強度(kg/25mm)	4.0	3.5	3.0	3.8

【0087】

【表 2】

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
プレポリマー(A)組成比(重量部) PTMG1300 PPG1000 HG/AA(ホリスチルリオール 2000) 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート ジブチル錫ジラウレート(DBSNDL) プレポリマー 1	70  30 25	70  30 25	70  30 25
プレポリマー(A)の性状評価結果 ・溶融粘度 (mPa・s/125°C) ・NCO含有量 (重量%)	8000 2.1	8000 2.1	8000 2.1
発泡体の配合組成 (プレポリマー(A)100重量部に 対する重量部) (B)エチレングリコール (EG) (C)POLYCAT-8 (D)製泡剤(SF2962)	加湿無し  0.50 0.10 0.10	加湿有り  0.50 0.10 0.10	加湿有り  0.50 0.10 0.10
発泡シートの特性評価結果 ①塗布厚み (μm) ②発泡性: 発泡度(V2/V1)	50 1.0	発泡層の 凝集破壊	300 1.0
③引張特性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度 (%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	10.0 700 3.5 5.5	* * * *	120 680 35.0 50.0
④耐熱性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度 (%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	10.0 700 3.5 5.5	* * * *	120 680 35.0 50.0
⑤耐加水分解性 ・破断点応力(kg/cm <sup>2</sup> ) ・破断点伸度 (%) ・50%M(kg/cm <sup>2</sup> ) ・100%M(kg/cm <sup>2</sup> )	10.0 700 3.5 5.5	* * * *	120 680 35.0 50.0
⑥180度剥離強度の差 (N/25mm)	2.0	0.8	2.0
⑦層間剥離強度(kg/25mm)	5.0	*	7.0

【0088】

【発明の効果】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体は、ホットメルトウレタンプレポリマー（Ａ）に、活性水素を少なくとも２個以上有する化合物（Ｂ）、及び／又はウレタン化触媒（Ｃ）を加熱溶融した状態で混合攪拌して、高温スチーム噴霧による加湿処理して、水発泡させることにより得られ、柔軟性に富み、且つ均一な発泡性及び接着性、耐久性（特に、耐加水分解性）に優れる発泡フィルムが無溶剤で調整可能であるため、従来の溶剤型接着剤に不可欠な溶剤の乾燥工程や抽出工程が不要となるので、人体への悪影響や環境問題、溶剤の蒸発除去に要するエネルギーコスト面及び設備面での問題などを改善することができる。また、本発明の無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体、それを用いたシート構造体は、発泡体単体だけでなく、合成皮革や人工皮革、接着剤、粘着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤、フィルム、シート、断熱材、吸音材、クッション材等々の幅広い用途において、極めて実用性が高い。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図１】

（１） 本発明の一実施例にかかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を用いたシート構造体

（２） 本発明の一実施例にかかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体

（３）～（８） 本発明の一実施例にかかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を用いたシート構造体

##### 【図２】

（９） 本発明の一実施例にかかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体の製造工程の模式図

（１０）及び（１１） 本発明の一実施例にかかる無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を用いたシート構造体の製造製造工程の模式図

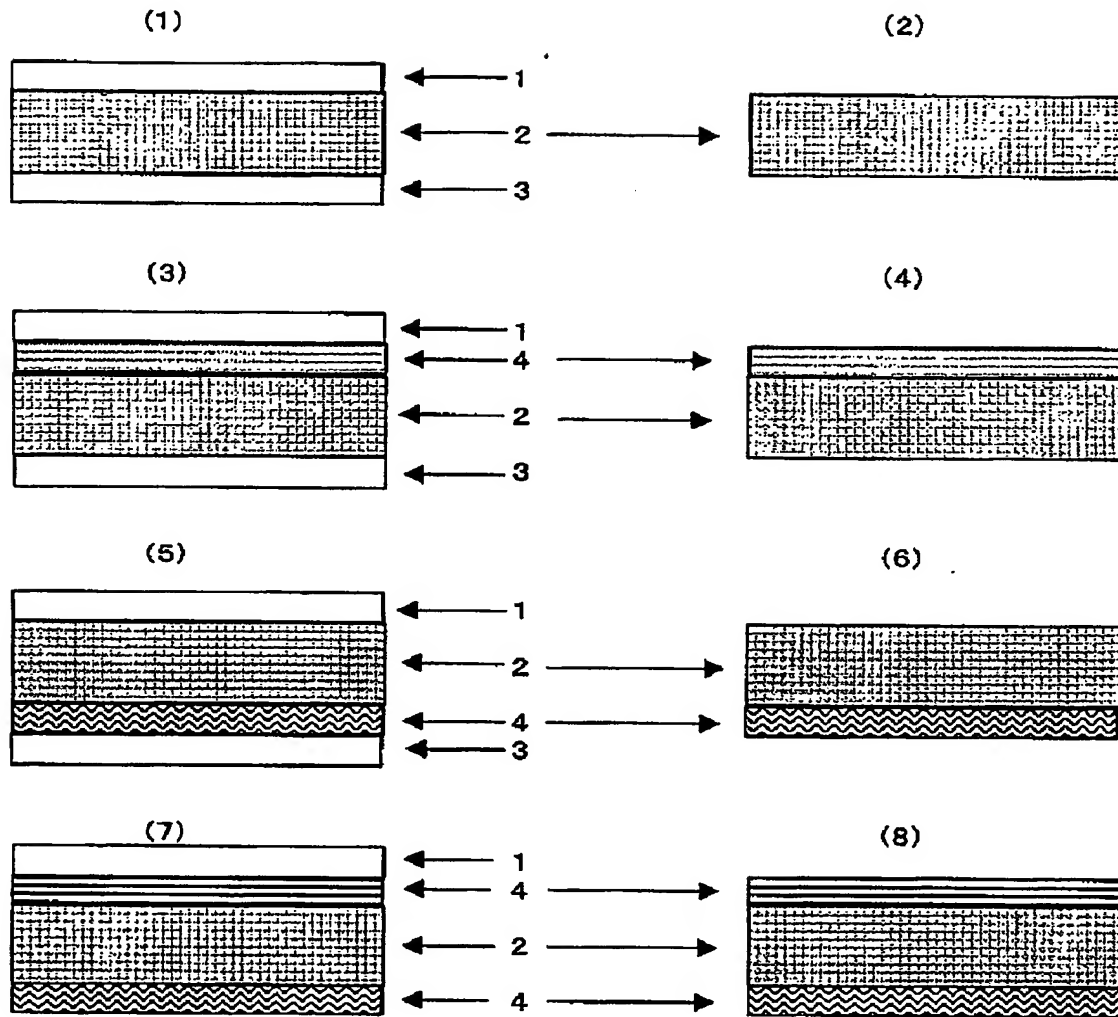
#### 【符号の説明】

- １、３・・・第一及び第二の離型性基材
- ２・・・無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体
- ４・・・樹脂フィルム
- ５・・・第三の基材

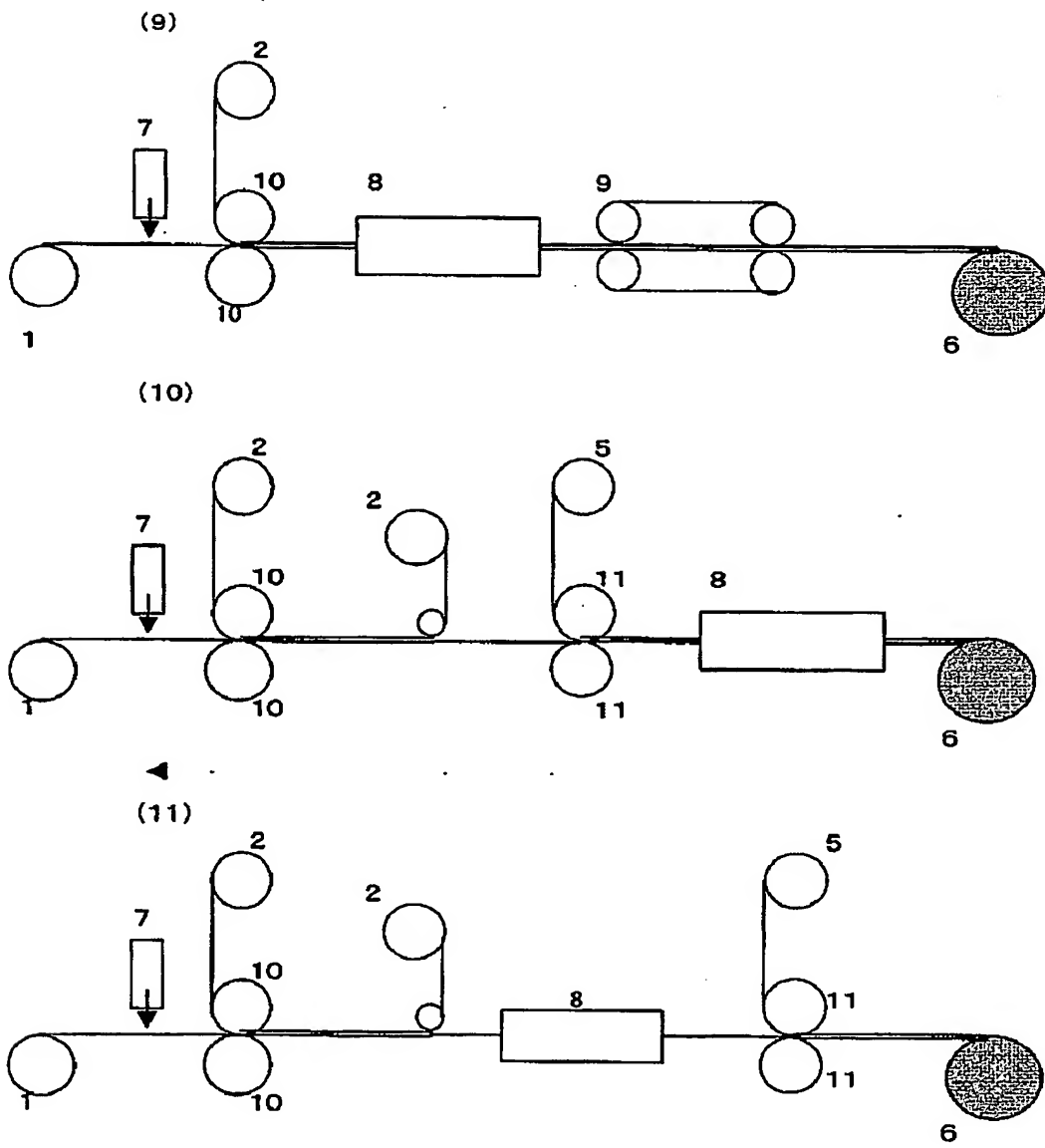
- 6 . . . 無溶剤型湿気硬化性ポリウレタン発泡体を用いたシート構造体
- 7 . . . ミキシングヘッド
- 8 . . . 高温スチーム噴霧による加湿室
- 9 . . . ベルトプレス
- 10 . . . 塗布ロール
- 11 . . . 圧縮ロール

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた接着性、耐久性（特に、耐加水分解性／耐熱性）に加え、厚さが薄い場合でも均一なセル形状が得られる発泡性を併せ持つ高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ウレタン発泡体、それを用いたシート構造体、及びそれらを得るための製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオール成分とポリイソシアネート成分を反応させたイソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、少なくとも活性水素を2個以上有する化合物（B）、及び／又はウレタン化触媒（C）を加熱溶解した状態で、気体を導入し又は気体を導入せずに高速攪拌混合し、当該組成物を高温スチーム噴霧による加湿処理して水発泡させた後、硬化させることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-379816
受付番号	50201985465
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月27日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 7 9 8 1 6

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 1 5 2 6 9 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 6 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府泉南市北野 5 3 4 番地

氏 名

株式会社加平

特願 2002-379816

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社